



## AUSLEGESCHRIFT 1137816

B 50587 IVc/22a

ANMELDETAG: 3. OKTOBER 1958

BEKANNTMACHUNG

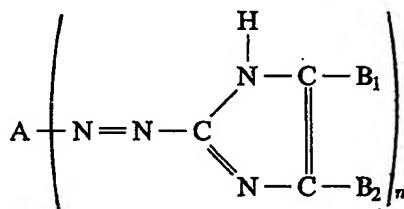
DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 11. OKTOBER 1962

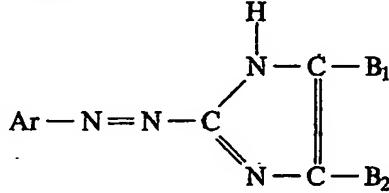
## 1

Gegenstand des Patents 1098642 ist ein Verfahren zur Herstellung kationischer Farbstoffe durch Behandeln sulfonsäuregruppenfreier Azoverbindungen der allgemeinen Formel



worin  $n$  eine der Zahlen 1 oder 2, A im Falle von  $n = 1$  den einwertigen und im Falle von  $n = 2$  den zweiwertigen Rest eines aromatischen diazotierbaren Amins bzw. tetrazotierbaren Diamins und  $B_1$  und  $B_2$  Wasserstoffatome, Alkyl, Cycloalkyl-, Aralkyl- und/oder Arylreste bedeuten oder Glieder eines gemeinsamen, nichtaromatischen Rings sein können, mit alkylierenden Mitteln.

Es wurde nun gefunden, daß man einen Teil der im Hauptpatent beschriebenen kationischen Farbstoffe auf vereinfachte Weise erhält, wenn man sulfonsäuregruppenfreie Azoverbindungen der allgemeinen Formel



worin  $B_1$  und  $B_2$  die angegebenen Bedeutungen haben und Ar einen Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe darstellt, der mindestens in einer o- oder der p-Stellung zur Azobrücke unsubstituiert ist, mit alkylierenden Mitteln behandelt und die erhaltenen Farbsalze mit primären oder sekundären aliphatischen, araliphatischen oder, vorzugsweise nichtaromatischen, heterocyclischen Aminen zweckmäßig in Gegenwart von Oxydationsmitteln umsetzt.

Die Ausgangsstoffe des Verfahrens lassen sich durch Diazotieren aromatischer Amine der Benzol- und Naphthalinreihe, die mindestens in einer o- oder der p-Stellung zur Aminogruppe unsubstituiert sind, und Kuppeln mit Imidazol oder dessen in 3- und/oder 4-Stellung entsprechend der allgemeinen Formel substituierten Derivaten gewinnen. Die hierbei verwendeten Diazokomponenten und die Substituenten  $B_1$  und  $B_2$  der allgemeinen Formel

## Verfahren zur Herstellung basischer Azofarbstoffe

Zusatz zum Patent 1098642

5

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik  
Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/Rhein

Dr. Hans Baumann  
und Dr. Johannes Dehnert, Ludwigshafen/Rhein,  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

können beispielsweise Halogenatome, Alkyl-, Aralkyl-, Hydroxyl-, Alkoxy-, Nitro-, Cyan-, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-, Acylamino-, Alkylsulfon-, Arylsulfon-, Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder — gegebenenfalls substituierte — Carbonsäureamid-, Sulfonsäureamid- oder Arylazogruppen tragen.

Als Alkylierungsmittel sind beispielsweise die Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylhalogenide, wie 30 Methylchlorid, Äthylbromid, Benzylchlorid, Phenacylchlorid, ferner Dialkylsulfate oder Alkylester aromatischer Sulfonsäuren wie Dimethylsulfat, Toluolsulfonsäuremethylester oder Toluolsulfonsäure-(2-chlor)-äthylester brauchbar. Die Alkylierung wird in wäßriger Lösung oder Suspension oder in organischen Lösungsmitteln bei normaler oder erhöhter Temperatur vorgenommen. Vorteilhaft arbeitet man in Gegenwart säurebindender Mittel, wie Alkali-hydroxyden, Erdalkalioxyden oder -carbonaten. 40 Gleichzeitig mit der Alkylierung des Imidazolrings lassen sich auch im Ausgangsstoff vorhandene, substituierbare Wasserstoffatome enthaltende Gruppen, wie Hydroxyl-, Carbonsäure- oder Aminogruppen, chemisch verändern, z. B. veräthern, verestern oder alkylieren.

Als für das Verfahren geeignete Amine seien beispielweise genannt: Mono- oder Dimethylamin, Diäthylamin, Methyl-2-hydroxyäthylamin, 1-Amino-3-methoxypropan, 1-Methylamino-3-methoxypropan, 50 N,N-Dimethyl-1,3-diaminopropan, Pyrrolidin, Piperidin, Hexamethylenimin, Morpholin, Piperazin, Benzylamin, Benzylmethylamin.

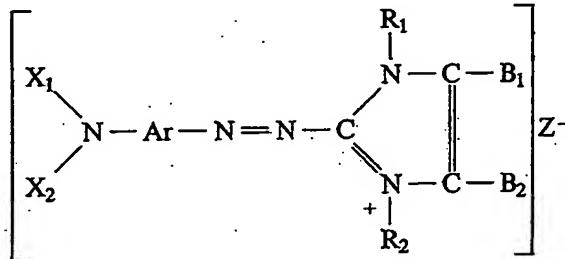
Die Umsetzung der quartären Farbsalze mit den genannten Aminen wird in wässriger oder organischer Lösung, z. B. in Methanol, Äthanol, Aceton, Formamid, Dimethylformamid oder einfach in überschüssigem Amin als Lösungsmittel, im allgemeinen bei gewöhnlicher oder auch bei erhöhter Temperatur, vorgenommen. Als Oxydationsmittel sind beispielsweise Luftsauerstoff, Wasserstoffperoxyd, Hypochlorite, Persulfate, Eisen(III)-, Kupfer(II)-, Quecksilber(II)-, Blei(IV)- oder Cer(IV)-salze und Hexacyanoferrate(III) zu nennen; gegebenenfalls können auch Sauerstoffüberträger, z. B. Schwermetalle und ihre Salze, mitverwendet werden.

Die amingruppenfreien Ausgangsfarbstoffe können in einer Lösung mit hoher Aminkonzentration auch selbst oxydierend wirken, so daß die Umsetzung auch ohne Zusatz von Oxydationsmitteln ausgeführt werden kann.

Nach Beendigung der papyrographisch leicht zu verfolgenden Umsetzung säuert man an und trennt gegebenenfalls unerwünschte Nebenprodukte, z. B. Blei(II)-salze, durch Ausfällen in Form der Carbonate, Sulfate oder Sulfide ab. Aus dem Filtrat wird dann der Farbstoff auf übliche Weise durch Aussalzen oder durch Erzeugung weniger löslicher Salze isoliert. Im Falle der Oxydation mit Hexacyanoferrat(III) erhält man die Farbstoffe beim Ansäuern als in Wasser weniger lösliche Hexacyanoferrate(II).

Eine weitere, besonders vorteilhafte Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß man die in Wasser oder organischen Lösungsmitteln hergestellten quaternären Farbsalze, ohne sie zu isolieren, mit den Aminen umsetzt.

Die nach dem Verfahren erhaltenen Farbstoffe besitzen die allgemeine Formel



worin Ar, B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> die angegebenen Bedeutungen haben, X<sub>1</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Aralkylgruppe, X<sub>2</sub> eine Alkyl- oder Aralkylgruppe ist und X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> gemeinsam Glieder eines vorzugsweise nichtaromatischen, heterocyclischen Rings sein können, Z<sup>-</sup> ein Anion und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylreste bedeuten. Sie lösen sich in Wasser mit orangeroter, roter oder violetter Farbe und können als basische Farbstoffe zum Färben von Gebilden, wie Fasern, Flocken, Fäden oder Gespinsten aus gebeizter Baumwolle, natürlichen oder synthetischen Polyamiden einschließlich Leder, oder von andern synthetischen Fasern, wie Polyurethanen, Celluloseestern, Polyester oder von acrylnitrilhaltigen Polymerisaten dienen. Insbesondere auf Materialien aus Polyacrylnitril oder Acrylnitril enthaltenden Mischpolymerisaten erhält man durch Masse-, Spinn- oder Badfäden oder Bedrucken Färbungen in sehr echten und reinen Tönen.

Gegenüber der nach dem Verfahren des Hauptpatents vorgenommenen Herstellung der obigen Farb-

stoffe, bei der N-substituierte 1,2- oder 1,4-Diaminobenzol- und -naphthalinderivate, die gegen Luftsauerstoff empfindlich und deren Diazoverbindungen zudem wenig reaktionsfähig sind, weist das beanspruchte Verfahren den Vorteil auf, daß hier die in großer Zahl zugänglichen und leicht zu handhabenden, in einer o- oder der p-Stellung unsubstituierten Aminobenzole und primären oder sekundären Aminen verwendet werden. Auch war die eintrrende glatte Reaktion überraschend, da bekanntlich Wasserstoffatome am nicht aktivierte Arylrest im allgemeinen sehr fest gebunden sind.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

### Beispiel 1

Zu der aus 9,3 Teilen Aminobenzol auf übliche Weise erhaltenen Diazoniumlösung gibt man nach und nach eine Lösung von 10 Teilen Imidazol in 20 150 Teilen Wasser und dann unter Außenkühlung noch 60 Teile 10%iger Natronlauge. Nach Beendigung der Kupplung wird mit Hilfe von 15 Teilen 30%iger Essigsäure neutralisiert, worauf man die ausgeschiedene gelbe Azoverbindung absaugt. Sie wird ohne Trocknung mit 250 Teilen Wasser angerührt. Dann werden 10 Teile Magnesiumoxyd, 250 Teile Eis und unter gleichzeitiger Außenkühlung 32 Teile Dimethylsulfat nach und nach zugegeben. Nach Beendigung der Methylierung filtriert man 25 von etwa vorhandenem überschüssigem Magnesiumoxyd ab, setzt zum Filtrat 30 Teile Blei(IV)-oxyd und 50 Teile Piperidin und röhrt das Reaktionsgemisch so lange bei gewöhnlicher Temperatur, bis kein Ausgangsfarbstoff mehr nachzuweisen ist. Dann 30 wird mit 50 Teilen 30%iger Essigsäure angesäuert; schließlich gibt man 200 Teile gesättigter Natriumsulfatlösung zu, trennt den entstandenen Niederschlag von Bleiverbindungen ab, fällt den Farbstoff aus dem Filtrat durch Zusatz von 20 Teilen 40 50%iger Zinkchloridlösung und 1000 Teilen gesättigter Natriumchloridlösung aus und trocknet ihn. Er fällt als violettes, bronzelämmendes Pulver an, das sich mit blaustrichigroter Farbe in Wasser löst und Polyacrylnitrilmaterial in blaustrichigroten 45 Tönen von guten Echtheitseigenschaften färbt.

Auf analoge Weise lassen sich unter Verwendung der folgenden Komponenten basische Farbstoffe herstellen:

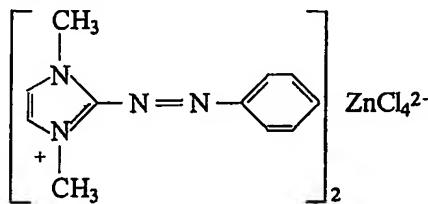
| Diazokomponente             | Azo-komponente | Amino-komponente | Farbton     |
|-----------------------------|----------------|------------------|-------------|
| Aminobenzol .....           | Imidazol       | Pyrrolidin       | Blaurot     |
| desgl. .....                | desgl.         | Dimethylamin     | desgl.      |
| 1-Amino-2-nitrobenzol       | desgl.         | Piperidin        | desgl.      |
| desgl. .....                | desgl.         | Morpholin        | Rot         |
| 1-Amino-3-methoxybenzol     | desgl.         | Pyrrolidin       | Violett     |
| 1-Amino-2,5-dimethoxybenzol | desgl.         | desgl.           | Rot-violett |

### Beispiel 2

Der Monoazofarbstoff Aminobenzol→Imidazol wird wie im Beispiel 1 mit Dimethylsulfat in Gegen-

wart von Magnesiumoxyd methyliert und nach Ausfällen mit Zinkchlorid und Natriumchlorid isoliert und getrocknet.

Eine Lösung von 16 Teilen des so erhaltenen Farbstoffs der Formel



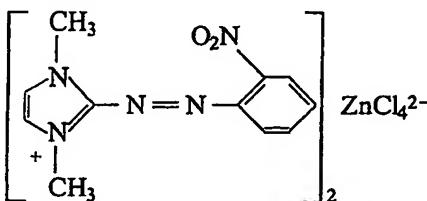
in 30 Teilen Wasser wird zu 100 Teilen Pyrrolidin gegeben. Das Gemisch röhrt man bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Beendigung der Umsetzung und läßt es dann in eine Mischung von 100 Teilen Eisessig und 3000 Teilen gesättigter Natriumchloridlösung unter Außenkühlung einfießen. Durch Zusatz von 50 Teilen 50%iger Zinkchloridlösung wird der Farbstoff als Zinkchloriddoppelsalz ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Man erhält ihn in Form eines dunklen, bronzeglänzenden Pulvers, das sich in Wasser mit blaustrichigroter Farbe löst und Polyacrylnitrilfasern aus schwefelsaurem Bad in blaustrichigroten Tönen von guten Echtheitseigenschaften färbt.

Entsprechende Farbstoffe können unter Verwendung der folgenden Komponenten hergestellt werden:

| Diazo-komponente                | Azo-kompo-nente              | Amin                                  | Farbton                          |
|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| Aminobenzol<br>desgl.<br>desgl. | Imidazol<br>desgl.<br>desgl. | Piperidin<br>Pyrrolidin<br>Benzylamin | Blaustrichigrot<br>desgl.<br>Rot |

### Beispiel 3

Der Monoazofarbstoff 1-Amino-2-nitrobenzol → Imidazol wird bei 100°C, in Chlorbenzol gelöst, mit 2 Mol Dimethylsulfat in Gegenwart von 1 Mol Magnesiumoxyd methyliert. Das isolierte, vom Lösungsmittel befreite Farbsalz wird in Wasser gelöst, mit Zinkchlorid gefällt, isoliert und getrocknet. Zu einer Lösung von 14 Teilen des so erhaltenen Farbstoffs, der die Formel



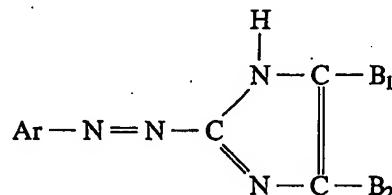
besitzt, in 400 Teilen Wasser gibt man in einem Guß 17 Teile Piperidin und läßt dann allmählich 110 Teile 1molarer wäßriger Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung hinzufließen. Die Ausscheidung des als Hexacyanoferrat(II) vorliegenden Farbstoffs wird durch Zusatz von 50 Teilen 30%iger Essigsäure vervollständigt. Nach Absaugen, Waschen mit weniger Wasser und Trocknen erhält man den Farbstoff als dunkelrotes Pulver, das sich in heißem Wasser mit blaustrichigroter Farbe löst und auf Polyacrylnitrilfasern aus essigsaurer Bad echte blaustrichigrote Färbungen ergibt.

Entsprechend wurden die folgenden Farbstoffe erhalten:

| 15 | Diazo-komponente       | Azo-kompo-nente  | Amin                  | Farbton          |
|----|------------------------|------------------|-----------------------|------------------|
| 20 | 1-Amino-3-methylbenzol | Imidazol         | Piperidin             | Blaustrichigrot  |
| 25 | Aminobenzol<br>desgl.  | desgl.<br>desgl. | desgl.<br>Diäthylamin | desgl.<br>desgl. |

### PATENTANSPRUCH:

Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung basischer Farbstoffe nach Patent 1 098 642, dadurch gekennzeichnet, daß man sulfonsäuregruppenfreie Azoverbindungen der allgemeinen Formel



worin  $\text{B}_1$  und  $\text{B}_2$  Wasserstoffatome, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und/oder Arylreste bedeuten und  $\text{Ar}$  einen Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe darstellt, der mindestens in einer  $\alpha$ - oder der  $p$ -Stellung zur Azobrücke unsubstituiert ist, mit alkylierenden Mitteln behandelt und die erhaltenen Farbsalze mit primären oder sekundären aliphatischen, araliphatischen oder, vorzugsweise nichtaromatischen, heterocyclischen Aminen zweckmäßig in Gegenwart von Oxydationsmitteln umsetzt.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Französische Patentschriften Nr. 1 145 751,  
1 145 753.